

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002533

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-35356
Filing date: 12 February 2004 (12.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2005/002533

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 3 5 3 5 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 3 5 3 5 6

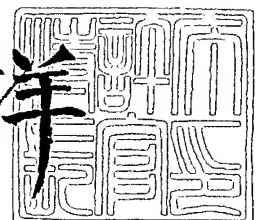
出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社



2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 3 4 6 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 P20040024
【提出日】 平成16年 2月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 F28F 1/00
F28F 19/06

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県小山市犬塚 1 丁目 4 8 0 番地 昭和電工株式会社小山事業
所内
【氏名】 南 和彦

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県小山市犬塚 1 丁目 4 8 0 番地 昭和電工株式会社小山事業
所内
【氏名】 田中 大史

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県小山市犬塚 1 丁目 4 8 0 番地 昭和電工株式会社小山事業
所内
【氏名】 中川 信太郎

【特許出願人】
【識別番号】 000002004
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】
【識別番号】 100071168
【弁理士】
【氏名又は名称】 清水 久義

【選任した代理人】
【識別番号】 100099885
【弁理士】
【氏名又は名称】 高田 健市

【選任した代理人】
【識別番号】 100109911
【弁理士】
【氏名又は名称】 清水 義仁

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001694
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

アルミニウム製の扁平なチューブ芯材に、その表面に溶射処理を施して、Zn 付着量が $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の Zn 溶射層を形成して、熱交換器用チューブを得る工程と、

前記熱交換器用チューブと、アルミニウム製フィンとを交互に積層配置して、前記熱交換器用チューブの端部にアルミニウム製のヘッダーを連通接続した状態に組み合わせてろう付け接合することにより、熱交換器コアを得る工程と、

熱交換器コアの表面に、リン酸クロメート、クロム酸クロメート、リン酸ジルコニウム系、リン酸チタニウム系、フッ化ジルコニウム系、フッ化チタニウム系の中から選択される少なくとも 1 種類の化成処理剤を用いて化成処理を施して化成処理皮膜（耐食性皮膜）を形成する工程とを含むアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 2】

前記熱交換器コアに化成処理を施す前に、化学エッチング処理を施すものとした請求項 1 記載のアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 3】

前記化学エッチング処理として、酸性溶液を用いた酸洗処理が用いられる請求項 2 記載のアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 4】

前記溶射処理における Zn 付着量が $2 \sim 6 \text{ g/m}^2$ に調整されてなる請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 5】

前記化成処理が、フッ化ジルコニウム系化成処理剤を用いて行われるものとした請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 6】

前記化成処理におけるジルコニウムの付着量が $30 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ に調整されてなる請求項 5 記載のアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 7】

前記チューブ芯材に、Cu が 0.2 ～ 0.6 質量%、Mn が 0.1 ～ 2 質量%添加されてなる請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 8】

前記フィンが、アルミニウム製のフィン芯材を具備し、そのフィン芯材に、Zn が 0.8 ～ 3 質量%含有されてなる請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 9】

前記熱交換器用チューブにおける表面の、Zn に覆われている領域の面積割合が 10 ～ 90 % に調整されてなる請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載された製造方法によって製造されてなることを特徴とするアルミニウム製熱交換器。

【請求項 11】

アルミニウム製の扁平なチューブ芯材に、Zn 付着量が $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の Zn 溶射層が形成された熱交換器用チューブと、アルミニウム製フィンとが交互に積層配置されて、前記熱交換チューブの端部にアルミニウム製のヘッダーが連通接続された状態に組み合わされてろう付け接合された熱交換器コアを具備し、

前記熱交換器コアの表面に、リン酸クロメート、クロム酸クロメート、リン酸ジルコニウム系、リン酸チタニウム系、フッ化ジルコニウム系、フッ化チタニウム系の中から選択される少なくとも 1 種類の化成処理皮膜（耐食性皮膜）が形成されてなることを特徴とするアルミニウム製熱交換器。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱交換器及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、例えばカーエアコン用冷凍サイクルに用いられるアルミニウム製熱交換器及びその製造方法に関する。

【0002】

なお、本明細書において、「アルミニウム」の語は、アルミニウム及びその合金を含む意味で用いている。

【背景技術】

【0003】

カーエアコン用冷凍サイクルに用いられるアルミニウム製熱交換器として、複数本の扁平チューブが相互間にフィンを介在させた状態で厚さ方向に積層され、これらチューブの両端に中空ヘッダーが連通接続された構成のマルチフロータイプないしはパラレルフロータイプの熱交換器が周知である。このような熱交換器は、例えば、フィンやヘッダーが、ろう材がクラッドされたアルミニウムブレイジングシートによって構成されており、仮組状態で炉中で一括ろう付けされることにより、全体が連結一体化されるものである。

【0004】

このようなアルミニウム製熱交換器において、耐食性を向上させる技術として、熱交換器用チューブに犠牲腐食層を形成する技術が多く用いられている。

【0005】

例えば下記特許文献1に示す技術は、熱交換器用チューブの表面にZnを溶射して、チューブ表面部にZnを拡散させることによって犠牲腐食層を形成するものである。

【0006】

一方、上記のZn溶射処理の他に、耐食性を向上させる技術としては、下記特許文献2、3に示すように、熱交換器等のアルミニウム製品の表面に、化成処理を施して、耐食性皮膜を形成するようにしたものも採用されている。

【特許文献1】特開平4-15496号（第1頁右欄第1-4行）

【特許文献2】特開平11-131254号（請求項1）

【特許文献3】特許第3437023号（請求項1）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記特許文献1に示すように、熱交換器用チューブ表面にZnを溶射する技術においては、チューブ表面にZnを溶射するに際し、Znの付着量を多くすると、Znがチューブとフィンとの間のろう付け部（フィレット）に多く拡散し、そのフィレットが優先的に腐食されてしまい、これによりフィンがチューブから剥離する、いわゆるフィン剥がれが発生してしまう。従ってZnの付着量を低量にすることが好まれるが、低量側でのZnの溶射は不安定となるため、付着量にばらつきが生じ、溶射領域全域に安定した犠牲腐食層を得ることができず、長期間の使用によって部分的に腐食が進行して孔食が生じる等の問題を抱えている。

【0008】

また上記特許文献2、3に示すように、熱交換器表面に化成処理による耐食性皮膜を形成する技術においては、均質な耐食性皮膜を広範囲に形成することはできるが、耐食性を長期間維持することができず、孔食等の発生を有効に防止できないという問題があった。

【0009】

この発明は、上記従来技術の問題を解消し、良好な耐食性を長期間維持することができ、フィン剥がれや孔食等の発生を確実に防止することができるアルミニウム製熱交換器及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、本発明は以下の構成を要旨とするものである。

【0011】

[1] アルミニウム製の扁平なチューブ芯材に、その表面に溶射処理を施して、Zn 付着量が $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の Zn 溶射層を形成して、熱交換器用チューブを得る工程と、前記熱交換器用チューブと、アルミニウム製フィンとを交互に積層配置して、前記熱交換器用チューブの端部にアルミニウム製のヘッダーを連通接続した状態に組み合わせてろう付け接合することにより、熱交換器コアを得る工程と、

熱交換器コアの表面に、リン酸クロメート、クロム酸クロメート、リン酸ジルコニウム系、リン酸チタニウム系、フッ化ジルコニウム系、フッ化チタニウム系の中から選択される少なくとも 1 種類の化成処理剤を用いて化成処理を施して化成処理皮膜（耐食性皮膜）を形成する工程を含むアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0012】

この発明の製造方法においては、チューブの Zn 付着量が低量であるため、Zn がフィレットに多量に拡散することがなく、フィレットの優先腐食を防止できてフィン剥がれを確実に防止することができる。その上更に、低 Zn 溶射に伴い犠牲腐食層に多少のばらつきがあったとしても、化成処理によって、コア表面に均質な耐食性皮膜を広範囲に形成できるため、チューブやフィン等のコア構成品への侵食を確実に遅らせることができ、チューブ等の耐食性を長期間維持することができ、孔食の発生を有効に防止することができる。しかも腐食耐用期間は耐食性皮膜と犠牲腐食層とによって加算的に延びるため、耐久性を飛躍的に向上させることができる。このように低 Zn 溶射による犠牲腐食層と化成処理による耐食性皮膜とが、互いの欠点を補いつつ相乗的に効果を発揮して、長期にわたって良好な耐食性を得ることができる。

【0013】

本発明においては、以下の構成 [2] ～ [9] を採用する場合には、上記の作用効果を、より一層確実に得ることができる。

【0014】

[2] 前記熱交換器コアに化成処理を施す前に、化学エッチング処理を施すものとした前項 1 記載のアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0015】

[3] 前記化学エッチング処理として、酸性溶液を用いた酸洗処理が用いられる前項 2 記載のアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0016】

[4] 前記溶射処理における Zn 付着量が $2 \sim 6 \text{ g/m}^2$ に調整されてなる前項 1 ないし 3 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0017】

[5] 前記化成処理が、フッ化ジルコニウム系化成処理剤を用いて行われるものとした前項 1 ないし 4 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0018】

[6] 前記化成処理におけるジルコニウムの付着量が $30 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ に調整されてなる前項 5 記載のアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0019】

[7] 前記チューブ芯材に、Cu が 0.2 ～ 0.6 質量%、Mn が 0.1 ～ 2 質量% 添加されてなる前項 1 ないし 6 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0020】

[8] 前記フィンが、アルミニウム製のフィン芯材を具備し、そのフィン芯材に、Zn が 0.8 ～ 3 質量% 含有されてなる前項 1 ないし 7 のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0021】

【9】 前記熱交換器用チューブにおける表面の、Znに覆われている領域の面積割合が10～90%以上に調整されてなる前項1ないし8のいずれかに記載されたアルミニウム製熱交換器の製造方法。

【0022】

以下の【10】【11】の熱交換器においては、上記の製法発明により得られる熱交換器を一形態を特定するものであるため、上記と同様の効果を得ることができる。

【0023】

【10】 前項1ないし9のいずれかに記載された製造方法によって製造されてなることを特徴とするアルミニウム製熱交換器。

【0024】

【11】 アルミニウム製の扁平なチューブ芯材に、Zn付着量が1～10g/m²のZn溶射層が形成された熱交換器用チューブと、アルミニウム製フィンとが交互に積層配置されて、前記熱交換チューブの端部にアルミニウム製のヘッダーが連通接続された状態に組み合わされてろう付け接合された熱交換器コアを具備し、

前記熱交換器コアの表面に、リン酸クロメート、クロム酸クロメート、リン酸ジルコニウム系、リン酸チタニウム系、フッ化ジルコニウム系、フッ化チタニウム系の中から選択される少なくとも1種類の化成処理皮膜（耐食性皮膜）が形成されてなることを特徴とするアルミニウム製熱交換器。

【発明の効果】

【0025】

以上のように、本発明によれば、良好な耐食性を長期間維持できて、フィン剥がれや孔食等の発生を確実に防止できるアルミニウム製熱交換器及びその製造方法を提供できるという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

図1はこの発明の実施形態であるアルミニウム製熱交換器（1）を示す正面図である。同図に示すように、この熱交換器（1）は、自動車用エアコンにおける冷凍サイクルのコンデンサとして用いられるものであって、マルチフロータイプの熱交換器を構成するものである。

【0027】

この熱交換器（1）は、平行に配置された垂直方向に沿う一対の中空ヘッダー（4）（4）間に、熱交換管路として、水平方向に沿う多数本の扁平な熱交換器用チューブ（2）が、各両端を両中空ヘッダー（4）（4）に連通接続した状態で上下方向に並列に配置されるとともに、これらのチューブ（2）の各間及び最外側のチューブ（2）の外側にコルゲートフィン（3）が配置され、更に最外側のコルゲートフィン（3）の外側にサイドプレート（10）が配置されている。

【0028】

この熱交換器（1）は、チューブ（2）として、低量のZnが溶射されたアルミニウム（その合金を含む）製のものが用いられるとともに、フィン（3）及びヘッダー（4）として、フィン芯材の少なくとも片面にろう材がクラッドされたアルミニウムブレイジングシート製のものが用いられている。そして、チューブ（2）、フィン（3）、ヘッダー（4）及びサイドプレート（10）を、熱交換器形状に仮組した後、その仮組製品を炉中にて一括ろう付けされることにより、全体が接合一体化されて、熱交換器コアが製造される。

【0029】

更にこの熱交換器コアに、後述の化成処理が施されて、表面全域に耐食性皮膜が形成されるものである。

【0030】

まず図2に示すように、チューブ（2）は、アルミニウム材の押出成形品をチューブ芯材とし、その芯材の少なくとも片面に、Znを含有する溶射層（20）が形成されている

。

【0031】

チューブ(2)の芯材としては、Cu及びMnが添加されたAl合金からなるものを好適に用いることができる。

【0032】

ここで本実施形態において、チューブ芯材におけるCuの添加量は0.2~0.6質量%(上限値及び下限値を含む、他も同様である)に調整するのが良く、より好ましくは0.25~0.5質量%に調整するのが良い。更にMnの添加量は0.1~2質量%に調整するのが良く、より好ましくは0.1~0.5質量%又は0.6~1.5質量%に調整するのが良い。すなわち、Cuの添加量やMnの添加量が少な過ぎる場合には、チューブ芯材の電位が周辺部位に対し貴とならず、芯材への腐食が進行し易くなり、孔食等が発生する恐れがある。またCuの添加量が多過ぎる場合には、Cuの粒界腐食により、耐食性が低下する恐れがある。更にMnの添加量が多過ぎる場合には、押出成形等のチューブ芯材加工時における成形材料の高温高強度化が生じて、押出性等の加工性が低下する恐れがあり、好ましくない。

【0033】

本実施形態においては、上記のAl合金材を押出成形することによって、チューブ芯材が形成される。

【0034】

また犠牲腐食層としての溶射層(20)は、チューブ芯材の表面に、Znを溶射して付着させ、そのZnを、ろう付け時の加熱によって、チューブ芯材に拡散させることによって形成される。

【0035】

チューブ芯材の表面にZnを溶射する方法は、特に限定されるものではないが、好ましくはアーク溶射を用いるのが良い。例えばアーク溶射機の溶射ガンをチューブ芯材に対し走査する方法や、コイル状に巻き取られた芯材を巻き戻しながら溶射する方法、あるいはチューブ芯材が押出材の場合には、押出ダイスの直後に溶射ガンを配置しておき、押出と溶射とを連続的に行う方法等を採用することができる。特に押出と溶射とを連続して行う場合には、生産効率を向上させることができる。

【0036】

また溶射層(20)は、チューブ芯材の片面のみに形成しても良く、上下両面に形成するようにしても良い。チューブ両面に溶射層(20)を形成する場合には、言うまでもなくチューブ芯材の上下両側に溶射ガンを配置するのが良い。

【0037】

更に溶射処理は、アルミニウム材(チューブ芯材)表面に形成される溶射層(20)の酸化を可及的に防止するために、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気(非酸化雰囲気)で行うのが良い。

【0038】

溶射処理におけるチューブ(2)へのZn付着量は $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ と低量域に調整する必要がある。すなわちZnの付着量が少な過ぎる場合には、Znの付着による犠牲腐食層を十分に形成できず、所望の耐食性を得ることができなくなる恐れがある。逆にZn付着量が多過ぎる場合には、Znがチューブとフィンとの間のフィレットに多く拡散して、そのフィレットが優先的に腐食されて、フィン剥がれが発生する恐れがある。

【0039】

またチューブ全表面に対する溶射面積の割合は、10~90%に設定するのが良く、より好ましくは20~80%に設定するのが良い。すなわちこの面積割合が少な過ぎる場合には、Znの含有領域が少なくなり、十分な大きさの犠牲腐食層を形成することができず、良好な耐食性を得ることが困難になる。逆に多過ぎる場合、Znがフィレットに多く拡散して、フィン剥がれが発生する恐れがあるので、好ましくない。

【0040】

なお言うまでもなく、溶射金属材料には、不可避的不純物として、他の元素が、影響のない程度に少量含有されていても良い。

【0041】

一方、コルゲートフィン（3）のフィン芯材におけるZnの含有量は0.8～3質量％に調整するのが良く、より好ましくは2～2.8質量％に調整するのが良い。すなわち、Znの含有量が少な過ぎる場合には、フィン芯材の電位がろう材等に対し貴となり、フィレットが優先的に腐食してしまい、フィン剥がれが生じる恐れがある。逆にZn含有量が多過ぎる場合には、フィン芯材自体の耐食性が低下して早期に腐食してしまい、伝熱性能の低下等が生じる恐れがあり、好ましくない。

【0042】

本実施形態においては、熱交換器用チューブ（2）、コルゲートフィン（3）及び中空ヘッダー（4）の他に、サイドプレート（10）等の多の熱交換器構成部品が用いられて、熱交換器形状に仮組される。その後、この仮組製品にフラックスを塗布して乾燥させた後、その仮組製品を窒素ガス雰囲気内の加熱炉において加熱し、これにより仮組製品の構成部材間を一括ろう付けして、全体を接合一体化して熱交換器コアを作製する。

【0043】

更に本実施形態では、この熱交換器コアに対し化成処理を施す。化成処理においては、リン酸クロメート、クロム酸クロメート、リン酸ジルコニウム系、リン酸チタニウム系、フッ化ジルコニウム系、フッ化チタニウム系の中から選択される少なくとも1種類の化成処理剤を用いて、前記熱交換器コアの表面に化成処理皮膜（耐食性皮膜）を形成するものである。

【0044】

例えば上記の化成処理剤中に熱交換器コアを浸漬したり（浸漬法）、化成処理剤を熱交換器コアの表面にスプレーにより吹き付けたり（スプレー法）して、化成処理剤を熱交換器コアの表面に接触させて、その表面に処理剤成分の膜（化成処理皮膜）を形成させる。

【0045】

本実施形態の化成処理においては、耐食性、環境問題を考慮した場合、フッ化ジルコニウム系仮性処理剤を用いるのが好ましい。

【0046】

フッ化ジルコニウム系仮性処理剤により化成処理を行う場合、ジルコニウムの付着量を $30 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ に調整するのが良く、より好ましくは $60 \sim 180 \text{ mg/m}^2$ に調整するのが良い。すなわち、ジルコニウムの付着量が少な過ぎる場合には、十分な耐食性を得ることができず、逆に付着量が多過ぎる場合には、それに見合う効果が得られず、工業的に不経済となるため、好ましくない。

【0047】

本実施形態においては、熱交換器コアに対し、化成処理を行う前に化学エッチング処理を行うのが良い。化学エッチング処理としては、酸性溶液を用いた酸洗処理を行うのが好ましい。酸性溶液等のエッチング処理液は、上記の化成処理と同様に、浸漬法やスプレー法等を用いて、熱交換器コアに接触させるようにすれば良い。

【0048】

上記の手順で得られた本実施形態の熱交換器は、低量のZnが溶射された熱交換器用チューブ（低Zn溶射チューブ）を用いて組み立てられた熱交換器コアに、化成処理による耐食性皮膜を形成するものであるため、長期間にわたって良好な耐食性を得ることができる。すなわち低量のZnを含む溶射層に基づいて犠牲腐食層を形成するものであるため、Znがフィレットに多量に拡散することがなく、フィレットの優先腐食によるフィン剥がれを防止することができる。その上更に、低Zn溶射に伴い犠牲腐食層に多少のばらつきが生じたとしても、化成処理によってコア表面に均質な耐食性皮膜を広範囲に形成できるため、チューブやフィン等のコア構成品への侵食を確実に遅らせることができ、チューブ等の耐食性を長期間十分に維持することができ、孔食の発生を有効に防止することができる。しかも腐食耐用期間は耐食性皮膜と犠牲腐食層とによって加算的に延びるため、耐久

性を飛躍的に向上させることができる。このように低Zn溶射による犠牲腐食層と化成処理による耐食性皮膜とが、互いの欠点を補いつつ相乗的に効果を発揮することにより、フィン剥がれや孔食等の腐食劣化を防止でき、長期にわたって良好な耐食性を得ることができる。

【実施例】

【0049】

以下、本発明に関連した実施例、及びその効果を検証するための比較例について説明する。

【0050】

<実施例1>

A1合金（Cu 0.4質量%含有、Mn 0.15質量%含有、残部A1）からなる押出材料を用いて押出機により幅16mm、高さ3mm、肉厚0.5mmの多孔扁平なチューブ芯材を押出成形する一方、押出機出口の上下に、アーク溶射機の溶射ガンを配置し、押出チューブの上下両面に、Znを溶射して溶射層を形成した。その後、その溶射チューブ（熱交換器用チューブ）を、冷却用水槽で冷却した後、コイル状に巻き取った。

【0051】

なお、下表1に示すように、上記の溶射処理においては、Znの付着量を 1 g/m^2 に調整した。

【0052】

更に上記の熱交換器用チューブを用いて、上記実施形態に示すマルチフロータイプの熱交換器（図1参照）と同じ構成の熱交換器を仮組状態に組み立てた。

【0053】

その後、この熱交換器仮組製品に、フラックスを水に懸濁させた懸濁液をスプレーにより塗布し、乾燥させた後、加熱炉において窒素ガス雰囲気下で $600^{\circ}\text{C} \times 10$ 分間加熱して、ろう付けを行って、全体を接合一体化して熱交換器コアを得た。

【0054】

続いて、この熱交換器コアを酸洗洗浄剤（硝酸10質量%＋硫酸5質量%＋鉄1質量%、ただし、鉄は鉄塩として存在する）を用いて酸洗処理を行った。その後、ジルコニウム系化成処理剤（フッ化ジルコニウム系化成処理剤）を用いて化成処理を行った。このとき、化成処理剤としては、水媒体中にジルコニウムイオンが100ppmの濃度で含まれたものを用いて、その処理剤を 50°C に温めた浴中に上記熱交換器コアを90秒間浸漬するという条件で化成処理を行った。その後、熱交換器コアを水道水で十分に洗浄して、実施例1の熱交換器サンプルとした。

【0055】

【表 1】

実施例	化成処理	溶射処理	S W A A T 結果	C C T 結果
	処理剤種類	Z n 付着量 (g/m ²)		
1	フッ化 Z r	1	◎	◎
2		2	◎	◎
3		4	◎	◎
4		6	◎	◎
5		8	○	◎
6		10	○	◎
7	フッ化 T i	3	◎	◎
8		4	◎	◎
9		7	○	◎
10	リン酸 C r	2	◎	◎
11		5	◎	◎
12		8	○	◎
13	C r 酸 C r	1	◎	◎
14		3	◎	◎
15		6	◎	◎
16		10	○	◎

フッ化 Z r : フッ化ジルコニウム系

フッ化 T i : フッ化チタニウム系

リン酸 C r : リン酸クロメート

C r 酸 C r : クロム酸クロメート

【0056】

<実施例 2～6>

上表 1 に示すように、溶射処理における Z n 付着量を、2、4、6、8、10 g/m² として、それ以外は、上記と同様に熱交換器サンプルを作製した。

【0057】

<実施例 7～9>

上表 1 に示すように、溶射処理における Z n 付着量を、3、4、7 g/m² とし、化成処理剤としてフッ化チタニウム系化成処理剤を用いた以外は、上記と同様にサンプルを作製した。なお、化成処理剤としては、水媒体中にチタニウムイオンが 100 ppm の濃度で含まれたものを用いて、その処理剤を 50℃ に温めた浴中に上記熱交換器コアを 90 秒間浸漬するという条件で化成処理を行った。

【0058】

<実施例 10～12>

上表 1 に示すように、溶射処理における Z n 付着量を、2、5、8 g/m² とし、化成処理剤としてリン酸クロメート化成処理剤（日本ペイント株式会社製「アルサーフ 407 / 47」）を用いた以外は、上記と同様にサンプルを作製した。

【0059】

<実施例 13～16>

上表 1 に示すように、溶射処理における Zn 付着量を、1、3、6、10 g/m² とし、化成処理剤としてクロム酸クロメート化成処理剤（日本ペイント株式会社製「アルサーフ 600LN2」）を用いた以外は、上記と同様にサンプルを作製した。

【0060】

<比較例 1>

下表 2 に示すように、溶射処理における Zn 付着量を 0.5 g/m² と過度に少なくし、化成処理剤として上記フッ化ジルコニウム系化成処理剤を用いた以外は、上記実施例と同様に熱交換器サンプルを作製した。

【0061】

【表 1】

比較例	化成処理	溶射処理	SWAAT 結果	CCT 結果
	処理剤種類	Zn 付着量 (g/m ²)		
1	フッ化 Zr	0.5	×	×
2		12	×	◎
3	リン酸 Cr	11	△	◎
4	Cr 酸 Cr	—	×	×
5	—	3	× (貫通孔食)	×
6	—	5	× (貫通孔食)	△
7	—	12	×	◎

フッ化 Zr : フッ化ジルコニウム系

リン酸 Cr : リン酸クロメート

Cr 酸 Cr : クロム酸クロメート

【0062】

<比較例 2>

上表 2 に示すように、溶射処理における Zn 付着量を 12 g/m² と過度に多くし、それ以外は、上記比較例 1 と同様に熱交換器サンプルを作製した。

【0063】

<比較例 3>

上表 2 に示すように、溶射処理における Zn 付着量を 11 g/m² と過度に多くし、化成処理剤として上記リン酸クロメート化成処理剤を用いた以外は、上記と同様にサンプルを作製した。

【0064】

<比較例 4>

上表 2 に示すように、溶射処理を行わずに、化成処理剤としてクロム酸クロメート化成処理剤を用いた以外は、上記と同様にサンプルを作製した。

【0065】

<比較例 5>

上表 2 に示すように、溶射処理における Zn 付着量を 3 g/m² とし、化成処理は行わずに、上記と同様にサンプルを作製した。

【0066】

<比較例 6>

上表 2 に示すように、溶射処理における Zn 付着量を 5 g/m^2 として、化成処理は行わずに、上記と同様にサンプルを作製した。

【0067】

<比較例 7>

上表 2 に示すように、溶射処理における Zn 付着量を 12 g/m^2 と過度に多くし、化成処理は行わずに、上記と同様にサンプルを作製した。

【0068】

<評価試験>

上記実施例及び比較例の各熱交換器サンプルに対し、下記の CCT、SWAAT の試験を行い、腐食状態を調査した。

【0069】

<CCT (複合サイクル腐食試験)>

5% NaCl 水溶液からなる腐食試験液を 1 時間噴霧して、2 時間乾燥した後、湿潤状態で 21 時間放置するという処理を 1 サイクルとして、180 サイクル行った。

【0070】

その後、各サンプルに対し、最大腐食深さを測定し、最大腐食深さが $150 \mu\text{m}$ 未満のものを「◎」、最大腐食深さが $150 \mu\text{m}$ 以上、 $200 \mu\text{m}$ 未満のものを「○」、最大腐食深さが $200 \mu\text{m}$ 以上、 $250 \mu\text{m}$ 未満のものを「△」、最大腐食深さが $250 \mu\text{m}$ 以上のものを「×」として評価した。その結果を上表 1、2 に併せて示す。

【0071】

<SWAAT (Synthetic sea Water Acetic Acid salt spray Test)>

ASTM-D1141 による腐食試験液を 0.5 時間噴霧して、湿潤状態で 1.5 時間放置するというサイクルを、960 時間繰り返し行った。

【0072】

そして、各サンプルに対し、腐食試験後のフィン接合残存率を測定し、腐食試験後のフィン接合残存率が 95% 以上のものを「◎」、腐食試験後のフィン接合残存率が 70% 以上、95% 未満のものを「○」、腐食試験後のフィン接合残存率が 50% 以上、70% 未満のものを「△」、腐食試験後のフィン接合残存率が 50% 未満のものを「×」として評価した。その結果を下表 1 に併せて示す。なお腐食試験後のフィン残存率とは、腐食試験前のサンプルに対し、腐食試験後におけるサンプルのチューブとフィンが接合されている割合を百分率で示したものである。

【0073】

上記の試験結果から明らかなように、本発明に関連した実施例の熱交換器では、CCT 及び SWAAT において、満足な結果が得られ、耐腐食性に優れているのが判る。特に溶射処理における Zn 付着量が 6 g/m^2 以下と少ないものでは、一層優れた耐食性を有している。

【0074】

これに対し、比較例の熱交換器では、CCT 及び SWAAT の少なくとも一方の結果が不十分であり、耐食性に劣っているのが判る。実際に、比較例の熱交換器では、フィン剥がれや孔食が多く認められた。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図 1】この発明の実施形態であるアルミニウム製熱交換器を示す正面図である。

【図 2】実施形態の熱交換器におけるチューブとフィンとの接合部周辺を拡大して示す斜視図である。

【符号の説明】

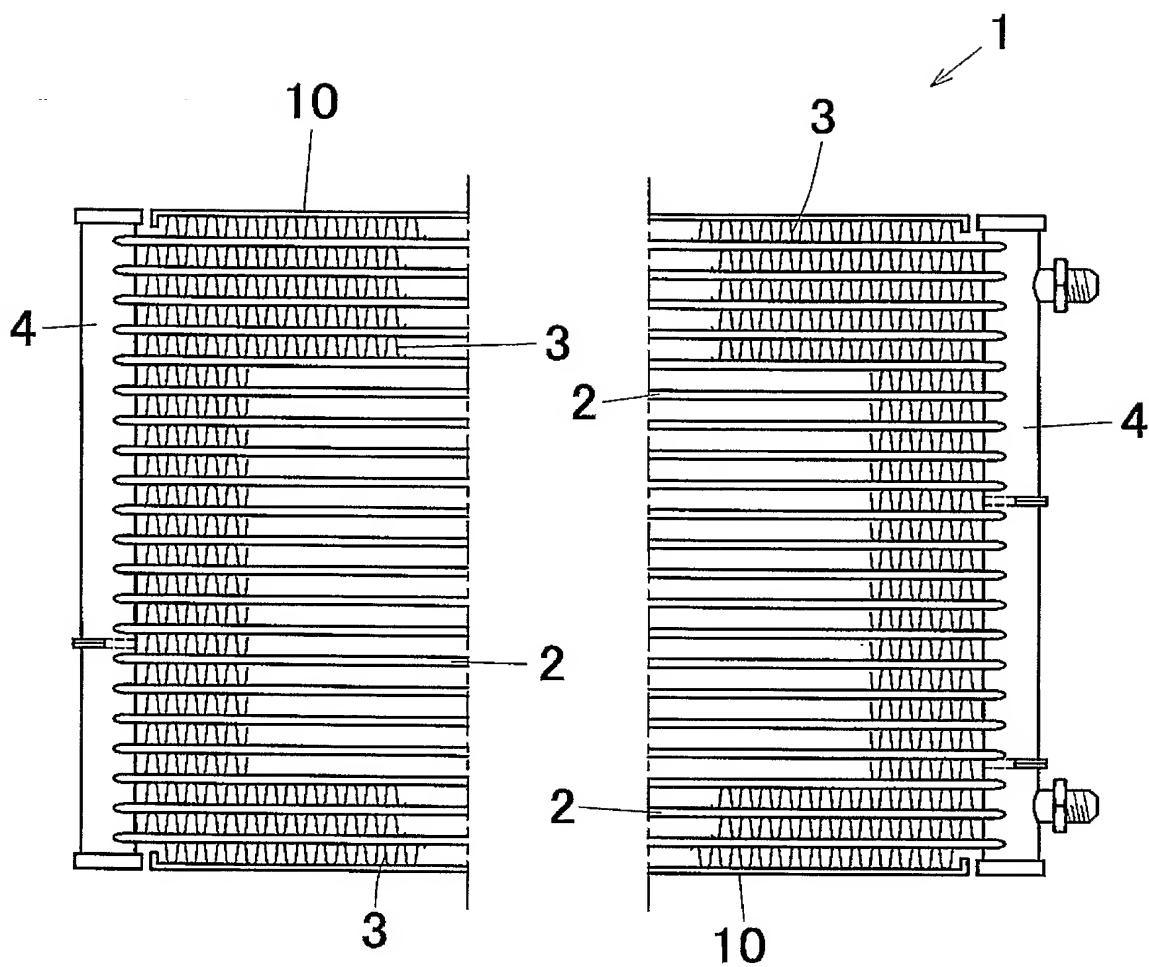
【0076】

1…熱交換器

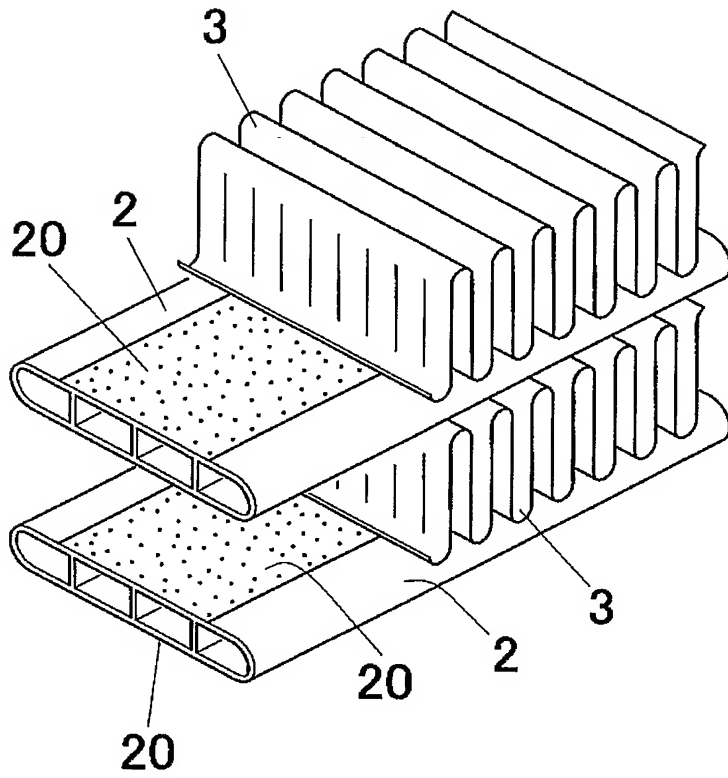
2…チューブ

3 ... コルゲートフィン
4 ... 中空ヘッダー
2 0 ... 溶射層

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】良好な耐食性を長期間維持でき、フィン剥がれや孔食を防止できる A 1 製熱交換器の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明は、A 1 製の扁平なチューブ芯材に、その表面に溶射処理を施して、Z n 付着量が $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の Z n 溶射層を形成して、熱交換器用チューブ 2 を得る工程と、熱交換器用チューブ 2 と、A 1 製フィン 3 とを交互に積層配置して、熱交換器用チューブ 2 の端部に A 1 製のヘッダー 4 を連通接続した状態に組み合わせてろう付け接合することにより、熱交換器コアを得る工程と、熱交換器コアの表面に、リン酸クロメート、クロム酸クロメート、リン酸ジルコニウム系、リン酸チタニウム系、フッ化ジルコニウム系、フッ化チタニウム系の中から選択される少なくとも 1 種類の化成処理剤を用いて化成処理を施して化成処理皮膜（耐食性皮膜）を形成する工程とを含むものである。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 3 5 3 5 6

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
氏 名	昭和電工株式会社